

アクリル酸メチル

メタクリル酸メチル

(3)

⑤ 日本国特許庁(J.P.)

⑥ 特許出願公告

⑦ 特許公報(B2)

平5-19536

⑧ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑨ 公告 平成5年(1993)3月17日

C 07 C 69/54

Z

8018-4H

B 01 J 23/40

X

8017-4G

C 07 B 59/00

7419-4H

C 07 C 67/30

8018-4H

B C 07 B 61/00

3 0 0

発明の数 1 (全2頁)

⑩ 発明の名称 重水素化アクリル酸メチルまたは重水素化メタクリル酸メチルの製造法

⑪ 特 願 昭59-270319

⑫ 公 開 昭61-148141

⑬ 出 願 昭59(1984)12月21日

⑭ 昭61(1986)7月5日

⑮ 発 明 者 加 藤 正 明
 ⑯ 発 明 者 宇 野 哲 也
 ⑰ 発 明 者 小 林 雅 夫
 ⑱ 発 明 者 大 須 賀 直 人
 ⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社
 審 査 官 唐 木 以 知 良

広島県大竹市御幸町20-1 三菱レイヨン株式会社内
 広島県大竹市御幸町20-1 三菱レイヨン株式会社内
 広島県大竹市御幸町20-1 三菱レイヨン株式会社内
 広島県大竹市御幸町20-1 三菱レイヨン株式会社内
 東京都中央区京橋2丁目3番19号

1

2

① 特許請求の範囲

1 アクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチル中の水素を触媒の存在下直接重水素交換すること
 を特徴とする重水素化アクリル酸メチルまたは重
 水素化メタクリル酸メチルの製造方法。

2 触媒として白金族元素または化合物を用いる
 特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は重水素化アクリル酸メチルまたは重水
 素化メタクリル酸メチルの製造方法に関するもの
 である。

〔従来の技術〕

従来、重水素化メタクリル酸メチルを製造する
 方法に関しては重水素化アセトンシアンヒドリン
 を経由して製造する方法がジャーナル・オブ・ポ
 リマーサイエンス誌62, 95(1962)に提案されて
 いる。即ち、重水素化アセトンと胃酸より重水素
 化アセトンシアンヒドリンを製造し、これを硫酸
 で処理してメタクリルアミドの硫酸塩を生成せし
 め、これを重水素化メタノールと反応させて重水
 素化メタクリル酸メチルを製造する方法である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、従来の製造方法では重水素化アセトン

および重水素化メタノールなど重水素化した原料
 を使用する上、多くの反応工程を経るため経済的
 に充分なものとは言えず、より工程の少ない改良
 法が望まれていた。

5 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは重水素化メタクリル酸メチルの合
 理的な製造法を鋭意研究した結果、メタクリル酸
 メチル中の水素を直接重水素と交換する新規な製
 造法を見出し、本発明を完成するに至ったので
 ある。

本発明は触媒の存在下、アクリル酸メチルまた
 はメタクリル酸メチル中の水素を直接重水素交換
 することを中心とする重水素化アクリル酸メチル
 または重水素化メタクリル酸メチルの製造方法で
 ある。

本発明によるアクリル酸メチルまたはメタクリ
 ル酸メチルの水素-重水素交換反応は触媒の存在
 下、室温ないし300℃で行われるが、反応速度、
 副反応および重合の抑制の面から50~150℃で行
 うことが望ましい。

重水素源としては重水または重水および重水素
 ガスを用いることができる。又、アクリル酸メチ
 ルまたはメタクリル酸メチルに対して少なくとも
 化学量論以上の重水素が反応系に存在することが

(2)

特公 平 5-19536

3

必要である。

触媒としては第8族金属から選ばれる金属あるいはその化合物が有効である。特に白金あるいはパラジウムまたはその化合物が好ましい。また、必要に応じて適当な担体、例えばアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ケイソウエ、活性炭などに担持させて使用することもできる。

反応は気相、液相いずれでもよく、また加圧下で行うこともできる。

反応中の重合を抑制するため適当な重合防止剤、例えばフェノチアジン、ハイドロキノン等を必要に応じて添加することができる。また、反応*

重水素化率

$$\frac{\text{生成した重水素化メタクリル酸メチルまたは重水素化メタクリル酸メチルの重水素原子数}}{\text{仕込メタクリル酸メチルの水素原子数}} \times 100$$

実施例 1

メタクリル酸メチル10部、重水48部、塩化白金酸カリウム0.5部及び重合防止剤として微量のハイドロキノンを用いた。小型オートクレーブ中で攪拌下、120℃で16時間反応した。冷却後、反応物を分析したところ、重水素化率58%の重水素化メタクリル酸メチルが得られた。

実施例 2

メタクリル酸メチル10部をアクリル酸メチル 25 8.6部に、反応温度120℃を90℃に替え、その他は実施例1と同様にした。重水素化率42%の重水素化アクリル酸メチルが得られた。

実施例 3

メタクリル酸メチル25部、重水40部、塩化白金酸 30 1.0部及び重合防止剤としてハイドロキノンを、冷却器付の内容積100mlのフラスコに入れ、攪拌しながら85℃で65時間反応した。

その結果、重水素化率41%の重水素化メタクリル酸メチルが得られた。

*液中に少量の酸素を共存させることによつて重合を抑制することもできる。

本発明の方法を実施するに当つては、必要によつては本反応の温度で安定な溶媒、例えばジメチルホルムアミドを用いることもできる。

以下に実施例をあげて本発明を説明する。実施例は説明のためであつて、それに限定されるものではない。

以下の記載においては部は重量部を表わし、分析はガスクロマトグラフおよび質量分析装置によつた。重水素化率は以下のように定義される。

実施例 4～8

実施例1において塩化白金酸カリウム0.5部を塩化ロジウム3.4部、活性炭に1%担持したPd触媒10部またはジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.5部に替え、更に反応温度、時間を表1のように替え、その他は実施例1と同様にして反応した。その結果表1が得られた。

表 1

実施例	触媒	反応温度	時間	重水素化率
4	塩化ロジウム	100℃	40hrs	45%
5	Pd-活性炭	90	62	30
6	ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム	95	24	15